

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2004-268027**(43)Date of publication of application : **30.09.2004**

(51)Int.Cl.

**B01J 27/199
C07C 51/235
C07C 57/055
// C07B 61/00**(21)Application number : **2004-035966**(71)Applicant : **mitsubishi rayon co ltd**(22)Date of filing : **13.02.2004**(72)Inventor : **KARASUDA TAKASHI
NAITO HIROYUKI**

(30)Priority

Priority number : **2003038739** Priority date : **17.02.2003** Priority country : **JP****(54) METHOD OF PRODUCING METHACRYLIC ACID PRODUCTION CATALYST****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst with which methacrylic acid can be manufactured by the gas-phase catalytic oxidation of methacrolein with molecular oxygen in a high yield, to provide a method of producing the catalyst, and to provide a method of producing methacrylic acid by using the catalyst.

SOLUTION: The method of producing the methacrylic acid production catalyst having a composition represented by formula (1): $\text{PaMobVcCudXeYfZgOh}$ includes mixing a mixture A containing at least Mo and P with a mixture B containing at least V, an X element, and a Z element. In formula (1), X is at least one element selected from the group consisting of As, Sb, and Te; Y is at least one element selected from the group consisting of Bi, Ge, Zr, Ag, Se, Si, W, B, Fe, Zn, Cr, Mg, Ta, Co, Mn, Ba, Ga, Ce, and La; Z is at least one element selected from the group consisting of K, Rb, and Cs; and a to h are the atomic ratios of the respective elements.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-268027

(P2004-268027A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

B 01 J 27/199

B 01 J 27/199

Z

4 G 0 6 9

C 07 C 51/235

C 07 C 51/235

4 H 0 0 6

C 07 C 57/055

C 07 C 57/055

B

4 H 0 3 9

// C 07 B 61/00

C 07 B 61/00 3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2004-35966 (P2004-35966)

(22) 出願日 平成16年2月13日(2004.2.13)

(31) 優先権主張番号 特願2003-38739 (P2003-38739)

(32) 優先日 平成15年2月17日(2003.2.17)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 島田 隆志

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ

ヨン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 内藤 啓幸

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ

ヨン株式会社中央技術研究所内

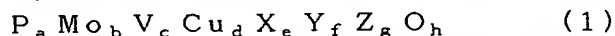
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタクリル酸製造用触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を高収率で製造できる触媒、その触媒の製造方法およびその触媒を用いたメタクリル酸の製造方法を提供する。

【解決手段】 式(1)で表される組成を有する触媒の製造方法であって、少なくともM oおよびPを含む混合物Aと、少なくともV、X元素およびZ元素を含む混合物Bを混合する工程を含むことを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法。



(式中、XはAs、SbおよびTeからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を表し、YはBi、Ge、Zr、Ag、Se、Si、W、B、Fe、Zn、Cr、Mg、Ta、Co、Mn、Ba、Ga、CeおよびLaからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を表し、ZはK、RbおよびCsからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を表す。a～hは各元素の原子比率を表す。)

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いられる、式(1)で表される組成を有する触媒の製造方法であって、少なくともモリブデンおよびリンを含む混合物Aと、少なくともバナジウム、X元素およびZ元素を含む混合物Bを混合する工程を含むことを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法。



(式中、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を表し、Xは、砒素、アンチモンおよびテルルからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を表し、Yは、ビスマス、ゲルマニウム、ジルコニウム、銀、セレン、ケイ素、タングステン、ホウ素、鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を表し、Zは、カリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を表す。a、b、c、d、e、f、g、およびhは各元素の原子比率を表し、b=12のとき、a=0.5~3、c=0.01~3、d=0.01~2、e=0.01~3、f=0~3、g=0.01~3であり、hは前記各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

【請求項2】

混合物Bがスラリーまたは粉体であって、当該スラリー中の粒子または粉体の直径のメジアン径が0.01~10 μ mの範囲内にあることを特徴とする請求項1記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【請求項3】

請求項1または2に記載の方法により製造されたメタクリル酸製造用触媒。

【請求項4】

請求項3に記載のメタクリル酸製造用触媒の存在下で、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化するメタクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に使用する触媒（以下、メタクリル酸製造用触媒という。）の製造方法、この方法により製造される触媒、およびこの触媒を用いたメタクリル酸の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

メタクロレインを分子状酸素で気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒としては、リンモリブデン酸に代表されるヘテロポリ酸化合物が知られている。

【0003】

このような触媒の製造方法として、例えば、特許文献1には、リン、モリブデンおよび砒素を含有するヘテロポリ酸系の組成物と、モリブデン酸銅および／またはモリブデン酸銀とを混合する触媒の製造方法が、特許文献2には、モリブデン、バナジウムおよびリン、ならびに、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムの中から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する触媒の製造方法において、触媒成分を含む二種類以上の溶液を混合する方法が、特許文献3には、バナジウム原料および／またはアンチモン原料を除く触媒原料を水に溶解または懸濁させ、アンモニウム根が存在する状態で加熱処理を行った後、バナジウム原料および／またはアンチモン原料を添加し、再度加熱処理し、焼成する触媒の製造方法が記載されている。

【0004】

【特許文献1】特開昭59-210042号公報

【特許文献2】特開平04-182450号公報

【特許文献3】特開平07-185354号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、これまで提案されている方法で製造された触媒はいずれも反応成績が十分ではなく、工業触媒として必ずしも十分な性能とは言えず、更なる改良が望まれている。

【0006】

本発明は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を高収率で製造できる触媒、その触媒の製造方法およびその触媒を用いたメタクリル酸の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いられる、式(1)で表される組成を有する触媒の製造方法であって、少なくともモリブデンおよびリンを含む混合物Aと、少なくともバナジウム、X元素およびZ元素を含む混合物Bを混合する工程を含むことを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法である。



(式中、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を表し、Xは、砒素、アンチモンおよびテルルからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を表し、Yは、ビスマス、ゲルマニウム、ジルコニウム、銀、セレン、ケイ素、タングステン、ホウ素、鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を表し、Zは、カリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を表す。a、b、c、d、e、f、g、およびhは各元素の原子比率を表し、b=12のとき、a=0.5~3、c=0.01~3、d=0.01~2、e=0.01~3、f=0~3、g=0.01~3であり、hは前記各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

【0008】

また本発明は、前記の方法により製造されたメタクリル酸製造用触媒である。

【0009】

さらに本発明は、前記のメタクリル酸製造用触媒の存在下で、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化するメタクリル酸の製造方法である。

【発明の効果】

【0010】

本発明の方法で製造された触媒を用いるとメタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を高収率で製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の前記式(1)で表される組成を有するメタクリル酸製造用触媒の製造方法は、前述の通り、少なくともモリブデンおよびリンを含む混合物Aと、少なくともバナジウム、X元素およびZ元素を含む混合物Bを混合する工程を含むことを特徴とするものである。

【0012】

混合物Aは、溶液やスラリー等の液状(A液と言う)であることが好ましいが、固体であってもよい。固体の場合は、粉末状(A粉と言う)であることが好ましい。混合物Aの主成分はヘテロポリ酸またはその塩(以下、ヘテロポリ酸類という。)などの複合酸化物であることが好ましい。

【0013】

A液は、例えば、モリブデン元素を含む原料化合物(モリブデン原料と言う。その他の

元素についても同様に略称する。)、リン原料、および必要に応じてその他の元素の原料を、溶媒に各々溶解あるいは懸濁させたものを混合する方法により調製できる。

【0014】

混合物Aにはモリブデン元素およびリン元素以外に、例えば、バナジウム元素、銅元素、X元素、Y元素およびZ元素等の元素を含んでいてもよいが、バナジウム元素、X元素およびZ元素の含有量は少ないほど好ましく、実質的に含まないことが好ましい。

【0015】

モリブデン原料としては、例えば、三酸化モリブデン等の酸化モリブデン類、パラモリブデン酸アンモニウム、ジモリブデン酸アンモニウム等のモリブデン酸アンモニウム類等が挙げられる。リン原料としては、例えば、正リン酸、メタリン酸、五酸化二リン、ピロリン酸、リン酸アンモニウム等が挙げられる。モリブデン原料およびリン原料として、例えば、モリブデンとリンの両方の元素を含むリンモリブデン酸、リンモリブデン酸アンモニウム等のヘテロポリ酸類を使用することもできる。原料は、各元素に対して1種を用いても2種以上を併用してもよい。

【0016】

A液に用いる溶媒としては、例えば、水、エチルアルコール、アセトンなどが挙げられるが、水を用いることが好ましい。A液は、室温で調製してもよいが、加熱下で調製することが好ましい。加熱温度は、原料によるが、アンモニアを含むモリブデン原料を用いる場合は、50℃以上80℃以下が好ましく、また、アンモニアを含まないモリブデン原料を用いる場合は、80℃以上130℃以下が好ましい。加熱時間は、0.5時間以上が好ましく1時間以上がさらに好ましい。加熱時間は長いほど触媒原料同士の反応を十分に進行させることができる。A液の調製は攪拌しながら行うことが好ましい。

【0017】

A液がスラリーの場合、そのスラリー中の粒子の直径のメジアン径は、5~60μmが好ましく、20~60μmがより好ましい。

【0018】

A粉は、例えば、A液を乾燥し、適宜粉碎することにより調製できる。A粉の直径のメジアン径は、A液と同様に5~60μmが好ましく、20~60μmがより好ましい。乾燥物は必要に応じて更に熱処理を行ってもよい。熱処理の最適条件は、用いる触媒原料、触媒組成、調製法等によって異なるが、通常、空気等の酸素含有ガス流通下または不活性ガス流通下で、200~500℃、好ましくは300~450℃で、0.5時間以上、好ましくは1~40時間で行う。ここで、不活性ガスとは、触媒の反応活性を低下させない気体のことをいい、具体的には、窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。

ここでメジアン径とは体積基準のメジアン径であって、レーザー回折式粒度分布測定装置(株式会社島津製作所製、SALD-2000;商品名)を用いて体積基準の粒度分布を測定し、この粒度分布の測定結果に基づいて求めることができる。具体的には、分散媒として純水を用い、バックグラウンド測定を行った後、分散媒中に含まれる粒子にレーザー光を照射することによって生じる回折/散乱光から得られた光強度分布の最大値が35~75%に入るようにスラリーや粉体を分散させた後、湿式法で粒度分布を測定することができる。

【0019】

混合物Bは、溶液やスラリー等の液状(B液と言う)であることが好ましいが、固体であってもよい。固体の場合は、粉末状(B粉と言う)であることが好ましい。混合物Bの主成分は複合酸化物である。

【0020】

B液は、例えば、バナジウム原料、X原料、Z原料、および必要に応じてその他の元素の原料を、溶媒に各々溶解あるいは懸濁させたものを混合する方法により調製できる。

【0021】

混合物Bにはバナジウム元素、X元素、およびZ元素以外に、例えば、モリブデン元素、リン元素、銅元素、および、Y元素等の元素を含んでいてもよいがリン元素の含有量は

少ないほど好ましく、実質的に含まないことが好ましい。

【0022】

バナジウム原料としては、例えば、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化バナジウム、三酸化バナジウム、塩化バナジウム、シュウ酸バナジル等が挙げられる。X原料およびZ原料としては、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、硫酸塩、酸化物、ハロゲン化物、水酸化物等が使用できる。触媒成分の原料は、各元素に対して1種を用いても2種以上を併用してもよい。

【0023】

X元素は、砒素、アンチモン、および、テルルからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素である。触媒の反応収率の観点から、X元素としては砒素が好ましい。

【0024】

Z元素は、カリウム、ルビジウム、および、セシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素である。触媒の反応収率の観点から、Z元素としてはセシウムが好ましい。

【0025】

B液に用いる溶媒としては、例えば、水、エチルアルコール、アセトンなどが挙げられるが、水を用いることが好ましい。B液は、室温で調製してもよいが、加熱下で調製することが好ましい。加熱温度は、50℃以上130℃以下が好ましい。加熱時間は、0.5時間以上が好ましく1時間以上がさらに好ましい。このような条件で調製することにより原料同士の反応を十分に進行させることができる。

【0026】

B液の製造において、沈殿形成は必ずしも必要ないが、硝酸または硫酸などの酸、またはアンモニア水や炭酸アンモニウム水溶液等を添加することによりB液のpHを調節して沈殿を形成させてもよい。

【0027】

B液がスラリーの場合、そのスラリー中の粒子の直径のメジアン径は、0.01~10μmが好ましく、0.01~6μmがより好ましく、0.01~2μmが特に好ましい。スラリー粒径は、例えば、ホモジナイザー等の微粒化装置を用いて小さくすることができる。具体的には、スラリー内にホモジナイザーを浸し、出力や時間などを変化させることにより粒径(メジアン径)を調節することができる。また、スラリーの液量を調節することにより、粒径を制御することもできる。

【0028】

B粉は、例えば、B液を乾燥し、適宜粉碎することにより調製できる。B粉の直径のメジアン径は、B液と同様に0.01~10μmが好ましく、0.01~6μmがより好ましく、0.01~2μmが特に好ましい。乾燥物は必要に応じて更に熱処理(焼成と言う)を行ってもよい。焼成の最適条件は、用いる原料、組成比、調製法等によって異なるが、通常、空気等の酸素含有ガス流通下または不活性ガス流通下で、150℃~800℃、好ましくは、200~600℃で、0.5時間~60時間、好ましくは、1~40時間で行う。ここで、不活性ガスとは、触媒の反応活性を低下させないような気体のことをいい、例えば、窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。

B液およびB粉のメジアン径は、A液およびA粉の場合と同様にして測定できる。

【0029】

本発明のメタクリル酸製造用触媒の製造方法には、前記混合物Aと前記混合物Bを混合する工程を含む。混合物Aと混合物Bの混合方法としては、例えば、混合物Aに混合物Bを添加する方法、混合物Bに混合物Aを添加する方法、および、混合物Aと混合物Bを同時混合する方法等の方法が挙げられる。混合物Aと混合物Bの両方が固体の場合は、水等の溶媒中で混合する。混合時間については、特に限定されず、適宜決めればよい。

【0030】

銅原料およびY原料等の追加原料は、混合物Aの調製中、混合物A中、混合物Bの調製中、混合物B中、混合物Aと混合物Bとの混合物中のいずれの段階で添加してもよいが、

混合物Aと混合物Bとの混合物中に添加することが好ましい。追加原料を加える方法は特に限定されない。追加原料は、例えば、溶液、スラリー、固体等の状態で加えることができる。

【0031】

銅原料としては、例えば、硝酸銅、硫酸銅、塩化第一銅、塩化第二銅等が挙げられる。Y原料としては、例えば、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩、ハロゲン化物、水酸化物等が挙げられる。これらの原料は、各元素に対して1種を用いても2種以上を併用してもよい。

【0032】

次いで、このようにして得られた全ての触媒原料を含む溶液またはスラリーを乾燥する。

【0033】

乾燥方法としては、例えば、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、ドラム乾燥法、気流乾燥法等が挙げられる。乾燥に使用する乾燥機の機種、乾燥時の温度、時間等の条件は特に限定されず、適宜変えることができる。

【0034】

本発明のメタクリル酸製造用触媒は、得られた乾燥物を、必要により粉砕した後、成形せずに焼成し、次いで成形して製造してもよいし、成形した後に焼成してもよい。また、焼成後に成形したものを再度焼成してもよい。

【0035】

成形は、シリカ等の担体を含める担持成形と、担体を使用しない非担持成形のいずれの成形方法も採用できるが、非担持成形の方が、反応管への触媒充填量を増やせるため触媒寿命の点で好ましい。具体的な成形方法としては、例えば、打錠成形、プレス成形、押出成形、造粒成形等が挙げられる。成形品の形状としては、例えば、円柱状、リング状、球状等が挙げられる。なお、成形に際しては、公知の添加剤、例えば、グラファイト、タルク等を少量添加してもよい。

【0036】

焼成方法や焼成条件は特に限定されず、公知の処理方法および条件を適用することができる。焼成の最適条件は、用いる触媒原料、触媒組成、調製法等によって異なるが、通常、空気等の酸素含有ガス流通下または不活性ガス流通下で、200～500℃、好ましくは300～450℃で、0.5時間以上、好ましくは1～40時間で行う。ここで、不活性ガスとは、触媒の反応活性を低下させない気体のことをいい、具体的には、窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。

【0037】

次に、本発明のメタクリル酸の製造方法について説明する。本発明のメタクリル酸の製造方法は、上記のようにして得られたメタクリル酸製造用触媒の存在下でメタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するものである。

【0038】

気相接触酸化反応は、通常、固定床で行う。触媒層は、特に限定されず、触媒のみの無希釈層でも、不活性担体を含んだ希釈層でもよく、単一層でも複数の層から成る混合層であってもよい。反応には、少なくともメタクロレインと分子状酸素とを含む原料ガスを用いる。

【0039】

原料ガス中のメタクロレイン濃度は広い範囲で変えることができるが、通常、1～20容量%が適当であり、3～10容量%がより好ましい。

【0040】

原料ガス中の分子状酸素濃度は、通常、メタクロレイン1モルに対して0.4～4モルが適当であり、0.5～3モルがより好ましい。分子状酸素源としては空気を用いることが経済的であるが、必要ならば純酸素で富化した空気等も用いることができる。

【0041】

原料ガスは、メタクロレインおよび分子状酸素源を、窒素、炭酸ガス等の不活性ガスで希釈したものであってもよい。また、原料ガスには水（水蒸気）を加えてもよい。水の存在下で反応を行うと、より高収率でメタクリル酸が得られる。原料ガス中の水蒸気の濃度は、0.1～50容量%が好ましく、1～40容量%がより好ましい。

【0042】

原料ガスには、低級飽和アルデヒド等の不純物を少量含んでいてもよいが、その量はできるだけ少ないことが好ましい。

【0043】

気相接触酸化反応の反応圧力は、常圧から数気圧まで用いられる。反応温度は、通常、230～450℃の範囲で選ぶことができるが、250～400℃がより好ましい。

【0044】

原料ガスの流量は特に限定されないが、通常、接触時間は1.5～15秒が好ましく、2～5秒がより好ましい。

【0045】

本発明によりメタクリル酸を高収率で製造できるメカニズムについては明らかではないが、触媒中の混合物Aに由来するリンおよびモリブデンを含むヘテロポリ酸構造と共に混合物Bに由来するメタクリル酸の逐次酸化を抑制する結晶構造が安定に存在することによる複合効果によるものと推定している。

【実施例】

【0046】

以下、本発明を実施例および比較例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。下記の実施例および比較例中の「部」は質量部である。微粒化処理に使用したホモジナイザーは、株式会社特殊機化工業製のT. K. ホモミキサーMark II（商品名）である。

【0047】

原料ガスおよび生成物の分析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。なお、メタクロレインの反応率、生成するメタクリル酸の選択率、および、単流収率は以下のように定義される。

$$\text{メタクロレインの反応率 (\%)} = (B/A) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸の選択率 (\%)} = (C/B) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸の単流収率 (\%)} = (C/A) \times 100$$

ここで、Aは供給したメタクロレインのモル数、Bは反応したメタクロレインのモル数、Cは生成したメタクリル酸のモル数である。

【0048】

〔実施例1〕

純水150部にモリブデン酸アンモニウム100部を60℃で溶解し、これを攪拌しながら、85質量%リン酸5.44部を加えて90分攪拌保持した。得られたスラリーに純水30部に硝酸銅1.71部を溶解した液を添加しA液（混合物A）を調製した。A液のメジアン径は、34.1μmであった。

【0049】

別に、純水50部にメタバナジン酸アンモニウム3.31部を70℃で添加後、60質量%硫酸水溶液6.70部を投入し70℃で90分攪拌保持した。更に純水25部に硝酸セシウム11.04部を溶解した液を添加し、90分攪拌保持した後、ホモジナイザーを用いて45分間微粒化処理を行い、B液（混合物B）を調製した。B液のメジアン径は、1.2μmであった。

【0050】

A液とB液を混合し液温を60℃に調節し、得られたAB混合スラリーに純水25部に硝酸第二鉄0.19部を溶解した液を添加し、60℃で60分攪拌保持した。得られたスラリーを101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥した。得られた乾燥物を加圧成形し、空気流通下、375℃にて10時間焼

成してメタクリル酸製造用触媒を得た。この触媒の酸素以外の元素組成は、

$P_{1.0} Mo_{1.2} V_{0.6} As_{0.6} Cu_{0.15} Fe_{0.01} Cs_{1.2}$
であった。

【0051】

この触媒をステンレス製反応管に充填し、メタクロレイン5%、酸素10%、水蒸気30%、および、窒素55%（容量%）からなる反応ガスを反応温度285℃、接触時間3.6秒で通じメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。結果を表1に示した。

【0052】

〔実施例2〕

実施例1において、ホモジナイザーを用いた微粒化処理を行わずにB液を調製した以外は、実施例1と同様に触媒調製とメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。その反応評価結果を表1に示した。なお、このときのB液のメジアン径は、5.1μmであった。

【0053】

〔比較例1〕

実施例2において、硝酸セシウム水溶液をB液調製には使用せず、AB混合スラリーに添加した、すなわち硝酸鉄水溶液の添加前に添加した点以外は、実施例2と同様に触媒調製とメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。その反応評価結果を表1に示した。

【0054】

〔比較例2〕

実施例2において、60質量%硫酸水溶液をB液調製には使用せず、AB混合スラリーに添加した、すなわち硝酸鉄水溶液の添加前に添加した点以外は、実施例2と同様に触媒調製とメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。その反応評価結果を表1に示した。

【0055】

〔比較例3〕

実施例2において、メタバナジン酸アンモニウムをB液調製には使用せず、AB混合スラリーに添加した、すなわち硝酸鉄水溶液の添加前に添加した点以外は、実施例2と同様に触媒調製とメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。その反応評価結果を表1に示した。

【0056】

〔比較例4〕

実施例2において、60質量%硫酸水溶液および硝酸セシウム水溶液をB液調製には使用せず、AB混合スラリーに添加した、すなわち硝酸鉄水溶液の添加前に添加した点以外は、実施例2と同様に触媒調製とメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。その反応評価結果を表1に示した。

【0057】

〔比較例5〕

実施例2において、85質量%リン酸をA液調製には使用せず、AB混合スラリーに添加した、すなわち硝酸鉄水溶液の添加前に60質量%硫酸水溶液、硝酸セシウム水溶液の順に添加した点以外は、実施例2と同様に触媒調製とメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。その反応評価結果を表1に示した。

【0058】

〔比較例6〕

実施例2において、硝酸セシウム水溶液をB液調製には使用せず、A液調製時の85質量%リン酸添加後90分加熱攪拌した後に添加した点以外は、実施例2と同様に触媒調製とメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。その反応評価結果を表1に示した。

【0059】

〔実施例3〕

純水150部にモリブデン酸アンモニウム100部を60℃で溶解し、これを攪拌しながら、85質量%リン酸4.90部を加えて90分攪拌保持した。得られたスラリーに純水25部に硝酸マンガ6水和物0.27部を溶解した液を添加しA液（混合物A）を調

製した。A液のメジアン径は35.3 μ mであった。

【0060】

別に、純水50部に70.9質量%しゅう酸バナジル水和物(三津和化学薬品社製)3.09部を70℃で添加後、酸化テルル3.77部を投入し90分攪拌保持した。更に純水25部に硝酸セシウム3.68部と硝酸カリウム1.91部を溶解した液を添加し90分攪拌保持した。このスラリーに純水30部に硝酸銅2.85部を溶解した液を添加した後、ホモジナイザーを用いて30分間微粒化処理を行い、B液(混合物B)を調製した。B液のメジアン径は2.5 μ mであった。

【0061】

A液とB液を混合し液温を60℃に調節し、得られたAB混合スラリーを60℃で60分攪拌保持した。以降は、実施例1と同様に蒸発乾固、乾燥、成形、焼成してメタクリル酸製造用触媒を得た。この触媒の酸素以外の元素組成は、

$P_{0.9} Mo_{1.2} V_{0.3} Te_{0.5} Cu_{0.25} Mn_{0.02} Cs_{0.4} K_{0.4}$ であった。

【0062】

この触媒を用いて実施例1と同様に反応評価を行った。その結果を表1に示した。

【0063】

〔実施例4〕

実施例3において、ホモジナイザーを用いた微粒化処理を行わずにB液を調製した点以外は、実施例3と同様に触媒調製とメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。その反応評価結果を表1に示した。なお、このときのB液のメジアン径は、6.0 μ mであった。

【0064】

〔比較例7〕

実施例4において、しゅう酸バナジル水和物をB液調製には使用せず、A液調製時においてモリブデン酸アンモニウムと同時に添加した点以外は、実施例4と同様に触媒調製とメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。その反応評価結果を表1に示した。

【0065】

〔実施例5〕

純水150部にモリブデン酸アンモニウム100部を60℃で溶解し、これを攪拌しながら、85質量%リン酸4.90部を加えて90分攪拌保持し、A液(混合物A)を調製した。A液のメジアン径は33.8 μ mであった。

【0066】

別に、純水50部にメタバナジン酸アンモニウム2.76部を70℃で添加後、三酸化アンチモン4.13部を投入し70℃で90分攪拌保持した。更に純水25部に硝酸セシウム10.12部を溶解した液を添加し、90分攪拌保持しB液(混合物B)を調製した。B液のメジアン径は6.5 μ mであった。

【0067】

A液とB液を混合し液温を60℃に調節し、得られたAB混合スラリーに純水30部に硝酸銅3.42部を溶解した液、純水25部に硝酸セリウム6水和物0.31部を溶解した液を順次添加し、60℃で60分攪拌保持した。以降は、実施例1と同様に蒸発乾固、乾燥、成形、焼成してメタクリル酸製造用触媒を得た。この触媒の酸素以外の元素組成は、

$P_{0.9} Mo_{1.2} V_{0.5} Sb_{0.6} Cu_{0.3} Ce_{0.015} Cs_{1.1}$ であった。

【0068】

この触媒を用いて実施例1と同様に反応評価を行った。その結果を表1に示した。

【0069】

〔実施例6〕

実施例5と同様にして調製したB液を101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥し、得られた乾燥物を乳鉢で粉碎しB粉(混

合物B)を調製した。

【0070】

実施例5において、B液に代えて前記B粉を用いた以外は、実施例5と同様に触媒調製とメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。その反応評価結果を表1に示した。

【0071】

〔実施例7〕

実施例5と同様にして調製したA液を101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥し、得られた乾燥物を乳鉢で粉碎しA粉(混合物A)を調製した。

【0072】

実施例5において、A液に代えて前記A粉を用いた以外は、実施例5と同様に触媒調製とメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。その反応評価結果を表1に示した。

【0073】

〔実施例8〕

実施例5と同様にして調製したA液を101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥し、得られた乾燥物を乳鉢で粉碎しA粉(混合物A)を調製した。

【0074】

実施例5と同様にして調製したB液を101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥し、得られた乾燥物を乳鉢で粉碎しB粉(混合物B)を調製した。

【0075】

実施例5において、前記A粉と前記B粉を純水225部に添加したものをAB混合スラリーとした点以外は、実施例5と同様に触媒調製とメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。その反応評価結果を表1に示した。

【0076】

〔実施例9〕

実施例5において、メタバナジン酸アンモニウムを添加する純水の量を50部から20部に変更した点以外は、実施例5と同様に触媒調製とメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。その反応評価結果を表1に示した。この時、B液のメジアン径は、15.3μmであった。

【0077】

〔実施例10〕

実施例9と同様に調製したB液を101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥し、得られた乾燥物を乳鉢で粉碎しB粉(混合物B)を調製した。

【0078】

実施例9において、B液に代えて前記B粉を用いた以外は、実施例9と同様に触媒調製とメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。その反応評価結果を表1に示した。

【0079】

〔比較例8〕

実施例5において、三酸化アンチモンをB液調製には使用せず、A液調製時において85質量%リン酸添加後に添加した点以外は、実施例5と同様に触媒調製とメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。その反応評価結果を表1に示した。

【0080】

〔比較例9〕

実施例6において、硝酸セシウム水溶液をB液調製には使用せず、AB混合液調製後に添加した点以外は、実施例6と同様に触媒調製とメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。その反応評価結果を表1に示した。

【0081】

【比較例10】

実施例7において、硝酸セシウム水溶液をB液調製には使用せず、A粉調製時において85質量%リン酸添加後90分加熱攪拌した後に添加した点以外は、実施例7と同様に触媒調製とメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。その反応評価結果を表1に示した。

【0082】

【実施例11】

純水400部に三酸化モリブデン100部と85質量%リン酸6.67部を加えて95℃で90分攪拌保持した。得られたスラリーを60℃まで冷却した後、29%重量%アンモニア水36.65部を滴下し15分攪拌保持し、A液(混合物A)を調製した。A液のメジアン径は6.8μmであった。

【0083】

別に、純水50部にメタバナジン酸アンモニウム2.71部を70℃で添加後、60質量%硫酸水溶液10.95部を投入し70℃で90分攪拌保持した。更に攪拌しながら純水25部に硝酸セシウム12.41部を溶解した溶液を添加してB液(混合物B)を調製した。B液のメジアン径は5.4μmであった。

【0084】

A液とB液を混合し液温を60℃に調節し、得られたAB混合スラリーに純水30部に硝酸銅3.50部を溶解した液、純水25部に硝酸コバルト6水和物0.17部を溶解した液を順次添加し、60℃で60分攪拌保持した。以降は、実施例1と同様に蒸発乾固、乾燥、成形、焼成してメタクリル酸製造用触媒を得た。この触媒の酸素以外の元素組成は

$P_{1.0} Mo_{1.2} V_{0.4} As_{0.8} Cu_{0.25} Co_{0.01} Cs_{1.1}$ であった。

【0085】

この触媒を用いて実施例1と同様に反応評価を行った。その結果を表1に示した。

【0086】

【実施例12】

実施例11において、純水25部にメタバナジン酸アンモニウムを95℃で添加後、60質量%硫酸水溶液10.95部を投入し95℃で90分攪拌保持し、更に攪拌しながら純水25部に硝酸セシウム12.41部を溶解した溶液を添加してB液を調製した点以外は、実施例11と同様に触媒調製とメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。その反応評価結果を表1に示した。なお、このときのB液のメジアン径は、10.4μmであった。

【0087】

【比較例11】

実施例11において、硝酸セシウム水溶液をB液調製には使用せず、AB混合スラリー調製後に添加した、すなわち硝酸銅水溶液の添加前に添加した点以外は、実施例11と同様に触媒調製とメタクロレイン気相接触酸化反応を行った。その反応評価結果を表1に示した。

【0088】

【表1】

	原料添加時期		混合物Bの メジアン径 (μm)	メタクロレイン 転化率 (%)	メタクリル酸 選択率 (%)	メタクリル酸 収率 (%)
	混合物A調製中	混合物B調製中				
実施例1	Mo, P, Cu	V, As, Cs	1. 2	83. 7	83. 8	70. 1
実施例2	Mo, P, Cu	V, As, Cs	5. 1	83. 2	83. 2	69. 2
比較例1	Mo, P, Cu	V, As	—	83. 2	80. 7	67. 1
比較例2	Mo, P, Cu	V, Cs	—	82. 5	81. 1	66. 9
比較例3	Mo, P, Cu	As, Cs	—	83. 8	80. 0	67. 0
比較例4	Mo, P, Cu	V	—	83. 0	80. 9	67. 1
比較例5	Mo, Cu	V, As, Cs	—	82. 9	80. 6	66. 8
比較例6	Mo, P, Cs, Cu	V, As	—	82. 7	81. 1	67. 1
実施例3	Mo, P, Mn	V, Te, (Cs+K), Cu	2. 5	80. 2	85. 1	68. 3
実施例4	Mo, P, Mn	V, Te, (Cs+K), Cu	6. 0	80. 0	84. 8	67. 8
比較例7	(Mo, V), P, Mn	Te, (Cs+K), Cu	—	80. 1	83. 5	66. 9
実施例5	Mo, P	V, Sb, Cs	6. 5	81. 1	84. 2	68. 3
実施例6	Mo, P	V, Sb, Cs (粉)	6. 7	80. 0	85. 1	68. 1
実施例7	Mo, P (粉)	V, Sb, Cs	6. 5	81. 4	84. 0	68. 4
実施例8	Mo, P (粉)	V, Sb, Cs (粉)	6. 7	80. 5	84. 5	68. 0
実施例9	Mo, P	V, Sb, Cs	15. 3	80. 5	84. 2	67. 8
実施例10	Mo, P	V, Sb, Cs (粉)	15. 4	79. 5	85. 2	67. 7
比較例8	Mo, P, Sb	V, Cs	—	81. 2	82. 5	67. 0
比較例9	Mo, P	V, Sb (粉)	—	81. 0	82. 9	67. 1
比較例10	Mo, P, Cs (粉)	V, Sb	—	80. 9	82. 7	66. 9
実施例11	Mo, P, 安水	V, As, Cs	5. 4	80. 8	84. 5	68. 3
実施例12	Mo, P, 安水	V, As, Cs	10. 4	80. 3	84. 6	67. 9
比較例11	Mo, P, 安水	V, As	—	80. 5	83. 2	67. 0

(Mo, V) はモリブデン原料とバナジウム原料を同時に添加することを意味する。

(Cs + K) はセシウム原料とカリウム原料の混合物を添加することを意味する。

(粉) は混合物AまたはBが粉状であることを意味する。

F ターム(参考) 4G069 AA02 AA08 BB06A BB06B BC03A BC03B BC05A BC06A BC06B BC10A
BC13A BC17A BC23A BC25A BC26A BC26B BC27A BC27B BC31A BC31B
BC32A BC35A BC42A BC43A BC43B BC51A BC54A BC54B BC56A BC58A
BC59A BC59B BC60A BC62A BC62B BC66A BC66B BC67A BD02A BD02B
BD03A BD05A BD07A BD07B BD09A BD10A BD10B CB17 DA06 FA01
FB30
4H006 AA02 AB46 AB84 AC46 BA02 BA04 BA05 BA06 BA07 BA08
BA10 BA11 BA12 BA13 BA14 BA15 BA16 BA18 BA20 BA30
BA31 BA35 BA81 BC13 BE30 BS10
4H039 CA65 CC30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.